

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07037571 A**

(43) Date of publication of application: **07.02.95**

(51) Int. Cl

H01M 2/16
H01M 10/02

(21) Application number: **05221023**

(22) Date of filing: **06.09.93**

(30) Priority: **11.09.92 JP 04243365**
19.05.93 JP 05116953

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

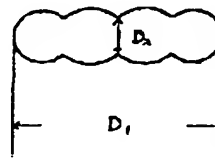
(72) Inventor: **KAWADA ISAO**
NAKAISHI AKIO
YAMAMOTO SHIRO

(54) BATTERY SEPARATOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a battery separator suited for a sealed type ion secondary battery.

CONSTITUTION: A new battery separator, formed of 0.01 to 0.1mm thick paper- shaped object formed by wet making a mixture of 10 to 40wt.% fibrid of m- alamide and 90 to 60wt.% heat resistant short fiber of flat section of 2.0 to 7.0 sectional flatness having ratio of major diameter D_1 to minor diameter D_2 of a circular section and/or fiber section, is provided. This separator is suitably manufactured by multistage-heat pressure working wet paper, made by mixing the m-alamide fibrid and the heat resistant short fiber with this proportion, in a specific condition.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-37571

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 2/16
10/02

識別記号

P

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平5-221023

(22) 出願日 平成5年(1993)9月6日

(31) 優先権主張番号 特願平4-243365

(32) 優先日 平4(1992)9月11日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-116953

(32) 優先日 平5(1993)5月19日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 河田 功

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 中石 昭夫

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 山本 至郎

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 電池用セパレーター及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 密閉型のイオン二次電池に好適な電池用セパレーターを提供する。

【構成】 m-アラミドのフィブリッド10～40重量%と円形断面及び／又は断面偏平度が2.0～7.0の偏平断面の耐熱性短繊維90～60重量%との混合物を湿式抄造してなる厚さ0.01～0.1mmである紙状物からなる新規な電池用セパレーター。該セパレーターは、m-アラミドフィブリッドと耐熱性短繊維とを上記の割合で混合抄造した湿紙を特定条件で多段熱圧加工することによって好適に製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 m-アラミドのフィブリッド10～40重量%と耐熱性短繊維90～60重量%とを混合抄造してなる紙状シートからなり、かつ該シート厚さが0.01～0.1mmであることを特徴とする電池用セパレーター。

【請求項2】 紙状シートの透気度が200sec/100mlより高いことを特徴とする請求項1記載の電池用セパレーター。

【請求項3】 m-アラミドフィブリッドが比表面積5～100m²/gを有することを特徴とする請求項1又は2記載の電池用セパレーター。

【請求項4】 耐熱性短繊維が繊維長3～10mmのアラミド繊維であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の電池用セパレーター。

【請求項5】 耐熱性短繊維が円形断面繊維及び/又は断面偏平度が3.0～6.0でかつ断面周長比が1.4～2.0の偏平繊維であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電池用セパレーター。

【請求項6】 請求項1～請求項5のいずれかに記載の電池用セパレーターを製造するに際し、m-アラミドのフィブリッド10～40重量%と耐熱性短繊維90～60重量%とを含む稀薄水性スラリーを、抄造し、得られた湿紙を、乾燥した後、240～350℃で少なくとも1回熱圧加工して厚さ0.01～0.1mmの紙状物とすることを特徴とする電池用セパレーターの製造法。

【請求項7】 請求項1～請求項5のいずれかに記載の電池用セパレーターを製造するに際し、m-アラミドのフィブリッド10～40重量%と耐熱性短繊維90～60重量%とを含む稀薄水性スラリーを、抄造し、得られた湿紙を、乾燥した後、285～320℃で少なくとも1回熱圧加工し、次いで260～300℃でかつ上記熱圧加工で採用した温度より低温、高圧で再度熱圧加工して、厚さ0.01～0.1mmの紙状物とすることを特徴とする電池用セパレーターの製造法。

【請求項8】 抄造した湿紙を、温度285～320℃、線圧10～200kg/cmの条件で熱圧加工し、引き続き、前段の加工で採用した温度より低温でかつ260～300℃の温度、前段の加工で採用した線圧より高くかつ100～400kg/cmの線圧で熱圧加工することを特徴とする請求項7記載の電池用セパレーターの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な電池用セパレーター及びそれを製造する方法に関するものである。さらに詳細には、耐熱性が良好で、厚さが小さく物理的特性も優れており、しかも、保液性と透気性がともに良好で、小型の密閉型電池特にイオン二次電池のセパレーターとして好適な電池用セパレーター及びそれを工業的に

製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電池用セパレーターとして使用されるシートとしては、幾つかの種類の製品が開発されており、これらの中でも、最近ではポリアミド、ポリオレフィン等の合成繊維のみからなる不織布が新しいイオン二次電池のセパレーターとしてよく用いられている。

【0003】 一般に、電池用セパレーターは、多孔質のシートであること、電解液に侵されないこと、ガスやイオンが透過しやすいこと、そして密閉型電池の場合には、電解液を吸収、保持する能力が高いこと等が求められる。また、電池の製造上、セパレーターの厚さは均一でかつ出来るだけ薄いことが求められる。さらに、加工性の観点から、引っ張ったとき切れたり伸びたりしては加工し難いため、相応の強度と伸度を有することが望まれる。

【0004】 このため、近年は、電池用セパレーターとして、透気性、含浸性に富み、かつ、必要な力学特性を得られる合成繊維不織布が用いられている（例えば、特開昭63-108664号、特開昭63-108665号、特開平4-56062号公報参照）。

【0005】 かかる不織布は、透気性と含浸性に富み、必要に応じて素材を選択できるという利点を有するためである。なお、この不織布は乾式法で製造されるのが普通である。不織布として高い力学物性のものを得ようとして比較的長い繊維を用いる場合、湿式法では作り難いためである。

【0006】 しかし、このような乾式不織布は、厚さを均一にするのが難しく、特に厚さを均一に薄くするのが非常に困難である。また、乾式不織布は、含浸性に富むが、必ずしも保液性が十分とはいえない。このため、薄手の不織布を複数枚積層して用いられるのが普通である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、電池の技術開発が進むにつれて、電池用セパレーターに対する要求も厳しくなっており、また、密閉型イオン二次電池等の新型電池の場合は、従来とは異なる特性が求められている。

【0008】 すなわち、電池をより小型で容量の大きなものとするため、セパレーターは電解液をより多く保持できるように保液性の向上が求められ、また、イオン二次電池の場合には、電解液の量に合わせたセパレーターの肉薄化が要求されている。同時に、電池使用時の発熱及び加工時の熱処理に対応するため、より高い温度でも酸化されずに安定であり、かつ、イオンやガスが通過しやすい高い透気性も必要とされる。

【0009】 しかし、従来の乾式不織布製の電池用セパレーターは、こうした要求にすべて対応できるとはいえず、また、乾式不織布で均一な厚さのものを得よう

とすると積層等の別工程が必要となり、製造コストが非常に高くなるという問題もある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意研究の結果、電池用セパレーターとしてm-アラミドのフィブリッドと耐熱性短繊維とを特定割合で混合し湿式抄造、熱圧加工してなる特定厚さの紙状物を用いることにより、耐熱性、保液性に富み、透気性も高く、しかも、十分な力学特性を有するだけでなく、厚みが薄くて均一な電池用セパレーターを構成し得ること、そして、このような電池用セパレーターは、上記の混合抄造紙を特殊な条件で熱圧加工することにより安定かつ効率的に製造し得ることを見出し、本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明は、m-アラミドのフィブリッド10～40重量%と耐熱性短繊維90～60重量%との混合物を湿式抄造してなる紙状シートからなり、かつその厚さが0.01～0.1mm、好ましくは0.02～0.05mmである紙状物からなることを特徴とする電池用セパレーターに係るものである。

【0012】本発明の電池用セパレーターは、m-アラミドからなるフィブリッドと耐熱性の短繊維とを湿式で混合抄造し、特定条件で熱圧加工した薄い紙状物によって構成される。

【0013】ここでいう「フィブリット」とは、例えば特公昭35-11851号公報に記載の如く、ポリマー溶液を高速で攪拌しつつある沈殿剤中で凝固沈殿させることによって得られる合成パルプ状粒子であり、このフィブリッドを形成する「m-アラミド」とは、m-フェニレンイソフタルアミドを主たる構成単位とする全芳香族ポリアミドである。この全芳香族ポリアミドはホモポリマーに限定されず、構成単位の一部をp-フェニレンテレフタルアミド等に置き換えたコポリマーであってもよい。

【0014】フィブリッドの素材（ポリマー）としては、ポリマー鎖中又は末端にアミノ基やヒドロキシル基を有する親水性のポリマーが好ましく、かつ、急速充電、大負荷容積等で、電池が高温になり易いため、耐熱性のものが好ましい。電池用セパレーターとしての耐熱性は、一般のポリマーの耐熱性基準より厳しく、充電に際して実質的には発生している酸素等による酸化分解を起こさないことも要求される。ポリ-*m*-フェニレンイソフタルアミドで代表される*m*-アラミドはこのような諸要求に合致した好ましい素材である。

【0015】フィブリッドは、一般に、繊維に比べて非

常に大きな比表面積を有するが、本発明の電池用セパレーターを構成する*m*-アラミドフィブリッドは、比表面積が5～100m²/gのものが好ましく、とくに10～80m²/gのものが好ましい。比表面積がこれより小さいものは保水性に乏しく、大きすぎれば抄造が困難になる。なお、ここで言う比表面積は平均濾過比抵抗から得られる値を基準とするものである。

【0016】なお、合成パルプ状粒子として、上述のフィブリッドのほかに液晶性の*p*-アラミドの成形物（繊維等）に叩解等の機械的な力を加えてフィブリル化させた「パルプ」もあるが、このような「パルプ」は本発明での使用に適さない。

【0017】*m*-アラミドフィブリッドと混合抄造する耐熱性短繊維としては、耐熱性の良好な*m*-アラミド又は*p*-アラミドの繊維が最も好ましく、ポリ-*m*-フェニレンイソフタルアミド、ポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミドやポリ（*p*-フェニレンテレフタルアミド/3,4'-ジフェニルエーテルテレフタルアミド）等の耐熱性アラミド短繊維が特に好適であるが、他の耐熱性素材からなるものでもよく、例えば、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエチレンテレフタレート、アリレート、木綿、セラミック等の繊維等でもよい。これらの繊維は必要に応じ、2種以上併用することもできる。しかしながら、フィブリッドと短繊維とが同種のポリマーからなるものが最適である。

【0018】本発明では、いずれの場合も、耐熱性短繊維として、通常の円形断面繊維を用いてもよいが、厚みの小さいシートを得るには扁平繊維を用いることが好ましい。ここで扁平繊維としては繊維断面における長径と短径との比（ D_1/D_2 ）で表わされる断面扁平度が2.0～7.0、好ましくは3.0～6.0のものが好適に使用される。

【0019】扁平繊維の断面形状は、楕円形、長円形、長方形に限らず、例えば図1に示すような複数の円が並列状に重なり合い一体化したような形状であってもよい。なお、図1のように繊維断面に凹部が存する場合は、短径は最も細くなった部分の径をもって D_2 とする。

【0020】これらの扁平繊維は、当然のことながら通常の円形断面繊維に比べて断面の周長が大きくなるが、本発明では上記の扁平繊維のうちでも、下記の式で定義される断面周長比 α にして、1.4～2.0のものが好ましく使用される。

【0021】

【数1】

ただし、

(10 サンプルの平均値で表される)

(纖維半径を r とすれば $L_0 = 2\pi r$ となる)

20

【0026】しかし、メーアラミドフィブリッド単独で湿式抄造すると、しばしば該フィブリッドが相互に密着し、著しく透気性と含浸性を損なう結果となる。このため、本発明では、上記の割合で短繊維を配合してフィブリッド同士の密着を防ぐとともに電池用セパレーターの力学特性を向上させる。このようなフィブリッドと短繊維とを特定割合で混合抄造することにより、電池用セパレーターとなる紙状物は、短繊維の存在によって広げられた比較的大きな隙間とこれに連なるフィブリッドのみからなる狭い隙間とが適度に分散した構造になるので、透気度が200秒/100mlより高く、好ましくは100秒/100mlより高く、かつ、適度の含浸性と保液性とを兼ね備えた厚さ0.01~0.1mm、好ましくは0.02~0.05mm、の良好な電池用セパレーターを構成する。

30

【0028】本発明の電池用セパレーターの密度は、 $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、特に $0.35 \sim 0.60 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。この範囲を逸脱すると、透気度、強力、厚み等を同時に満足するのが難しくなる場合がある。

40

【００３０】すなわち、ｍ－アラミドのフィブリッド１０～４０重量％と耐熱性ポリマーからなる円形断面繊維及び／又は断面偏平度（ D_1 / D_2 ）２．０～７．０、好ましくは３．０～６．０の偏平断面繊維９０～６０重量％を含む稀薄水性スラリーを調製し、このスラリーを用いて湿式で抄造し、得られた湿紙（ウェブ）を、単独であるいは複数枚積層して、乾燥した後、２４０～３５０℃、好ましくは２５０～３２０℃で、少なくとも１回熱圧加工して、厚さ０．０１～０．１ｍｍ、好ましくは０．０２～０．０５ｍｍの紙状物とすることによって製造される。

50 【0031】湿式抄造により得られた湿紙（ウェブ）

は、乾燥を実施した後、カレンダーロール間で熱圧加工する。セパレーターとしての密度は $0.3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 特に $0.35 \sim 0.60 \text{ g/cm}^3$ に調整することが好ましく、実際にこのような領域にするには上述の如く熱圧加工温度を $240^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 、特に $260^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ にするのが好ましい。この範囲を逸脱すると、透気度、強力、厚みを同時に満足させるものにはなり難い。

【0032】なお、湿式抄造に供する稀薄水性スラリーの濃度は、一般に $0.01 \sim 0.5$ （重量）％が採用される。該スラリーには添加剤を含むこともできるが接着剤は含まない方が好ましい。

【0033】湿紙を製造するには、公知の各種抄紙技術を採用することができる。湿紙は必要に応じ2枚以上積層してもよいが、抄紙技術が正常ならば、乾式不織布の場合と異なり、厚さを均一にするために複数の湿紙を積層する必要はなく、単層でも十分均一な紙状シートが得られる。

【0034】乾燥後の熱圧加工は複数回行うのがよく、まず、温度 $285 \sim 320^\circ\text{C}$ 、線圧 $10 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ で少なくとも1回熱圧加工し、次いで $260 \sim 300^\circ\text{C}$ でかつ上記熱圧加工で採用した条件より低温、高圧で再度熱圧加工して、厚さ $0.01 \sim 0.1 \text{ mm}$ 好ましくは $0.02 \sim 0.05 \text{ mm}$ の紙状物とするのが好適である。

【0035】かくして、本発明の目的とする良好な電池用セパレーターが製造される。

【0036】以上のような本発明によれば、透気度が 200 sec/100 ml （好ましくは 100 sec/100 ml ）より大きく、かつ、透気度、含浸性及び保液性を兼ね備え、かつ、厚みが小さく均一で物理的特性も良好な電池用セパレーターが提供される。

【0037】したがって、この電池用セパレーターは、小型でかつ大容量の電池に適しており、二次電池では急速充電可能なものとなる。それ故、密閉型イオン二次電池等の高性能新型電池のセパレーターとしてとくに有用である。

【0038】

【実施例】以下実施例をあげ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、これにより何ら制限を受けるものではない。

【0039】なお、実施例5～7における偏平繊維の繊維断面の偏平度及び周長比は、それぞれ繊維断面の電子顕微鏡写真からサンプル数10で測定したものである。

【0040】また、本発明における透気度は、次のような測定法（ガーレー法）により求められ、この数値が小さいほど透気度が高いことを意味する。すなわち、透気度は、ガーレー式通気性試験機を用いて紙状物1枚当たり 100 cc の空気が通過するのに要する時間（秒数）を測定することで表される。

【0041】更に、ポリマーの固有粘度は、いずれもN-メチル-2-ピロリドン溶液で室温中で測定した値である。

【0042】

【実施例1】界面重合法で得た固有粘度（I. V.）

1. 35のポリマー-フェニレンイソフタルアミドを特公昭52-15162号公報に記載の沈殿装置（直径 150 mm ）を用いてフィブリッドを製造した。得られたフィブリッドの濾水度はカナディアン濾水度で 110 ml であった。このフィブリッドは特開昭63-35877号公報に記載の方法に準じて処理し、比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ のものとした。

【0043】一方、同じポリマーを特公昭48-17551号公報に記載の方法に基づいて紡糸、延伸、熱処理し、繊維 2 de の通常の円形断面繊維とした。繊維の強度は 4.5 g/de 、伸度は 18% であった。これを長さ 6 mm に切断した。

【0044】上述のm-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維とを $30/70$ の重量比率で混合して、稀薄水性スラリーを調製し、大形のタッピー型抄紙機を用いて、 $200 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ の大きさに 20 g/m^2 に抄き湿紙とした。

【0045】この湿紙を、搾水し、十分に乾燥した。これをカレンダーロール間で温度 300°C 、線圧 50 kg/cm で熱圧加工処理し、更に、温度 260°C 、線圧 100 kg/cm で熱圧加工処理した。得られた紙状シートの透気度は 35 sec/100 ml （ガーレー法）、厚みは 0.039 mm 、密度は 0.4 g/cm^3 であった。

【0046】このシートは密閉形二次電池の電池用セパレーターとして良好に使用できた。

【0047】

【実施例2】実施例1で用いたフィブリッドと短繊維を用い、フィブリッド/短繊維重量比率 $20/80$ の割合で混合して、実施例1と同様に大型のタッピー型抄紙機を用いて $200 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ の大きさに 25 g/m^2 に抄き湿紙とした。

【0048】この湿紙を搾水し、十分に乾燥した。これをカレンダーロールで温度 300°C 、線圧 50 kg/cm で熱圧加工し、更に、温度 260°C 、線圧 100 kg/cm で熱圧加工した。得られた紙状シートの透気度は 70 sec/100 ml （ガーレー法）、厚みは 0.043 mm であった。

【0049】このシートは密閉形二次電池の電池用セパレーターとして良好に使用できた。

【0050】

【比較例1】実施例1で用いたフィブリッドと短繊維を用い、フィブリッド/短繊維重量比率 $60/40$ の割合で混合して、同様のタッピー型抄紙機を用いて $200 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ の大きさに 25 g/m^2 に抄き湿紙とし

た。

【0051】この湿紙を搾水し、充分に乾燥した。このものの透気度は $540 \text{ sec}/100 \text{ ml}$ （ガーレー法）、厚みは 0.13 mm であった。

【0052】このシートは、透気度が小さく、二次電池の電池用セパレーターとして不適当であった。

【0053】このシートをカレンダーロールで 300°C 、 $50 \text{ kg}/\text{cm}$ で熱圧加工し、更に 260°C 、 $100 \text{ kg}/\text{cm}$ で熱圧加工した。得られた紙状シートの透気度は $700 \text{ sec}/100 \text{ ml}$ （ガーレー法）以上、厚みは 0.032 mm となったが、このシートは透気度が小さく、二次電池の電池用セパレーターとして不適当であった。

【0054】これら二つの例は、ほぼ、現在の市販のアラミド紙に対応し、これらの例から市販のアラミド紙では良好なセパレーターとはなり得ないことが判る。

【0055】

【実施例3】実施例1で用いたフィブリッドと短繊維を用い、フィブリッド/短繊維重量比率 $30/70$ の割合で混合して、同様に大形のタッピー型抄紙機を用いて、 $200 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ の大きさに $25 \text{ g}/\text{m}^2$ に抄き湿紙とした。

【0056】この湿紙を搾水し、充分に乾燥した。得られたシートの透気度は $180 \text{ sec}/100 \text{ ml}$ （ガーレー法）で、厚みは 0.083 mm であった。このシートは厚みが大きく、二次電池の電池セパレーターとしてやや不適当であった。

【0057】次に、このシートをカレンダーロールで 300°C 、 $50 \text{ kg}/\text{cm}$ で加熱加圧した。得られた紙状シートの透気度は $200 \text{ sec}/100 \text{ ml}$ （ガーレー法）で、厚みは 0.039 mm になった。

【0058】このシートは透気度がやや小さく、二次電池の電池セパレーターとして比較的小負荷の電池用になった。

【0059】

【実施例4】特公昭47-10863号記載の方法に基づいて界面重合法によりポリマー-フェニレンイソフタルアミドのポリマーを製造した。このポリマーはN-メチル-2-ピロリドンに溶解して測定した固有粘度（I. V.） 1.30 であり、無機塩類を含まないものである。

【0060】このポリマーを特公昭52-151621号公報に記載の沈殿装置（直径 150 mm ）を用いてフィブリッドとした。濾水度はカナディアン濾水度で 97 ml であった。得られたフィブリッドは特開昭63-35877号記載の方法に準じて処理した。

【0061】また、同じポリマーを特公昭48-17551号公報に記載の方法により繊維 2 de の円形断面繊維とした。強度は $4.5 \text{ g}/\text{de}$ 、伸度は 18% であった。これを長さ 6 mm に切断した。

【0062】該繊維を濃度 0.1 （重量）%の水性スラリーとして分散し、フィブリッドはディスクリファイナーで叩解して濾水度 92 ml （カナディアン）とし、短繊維/フィブリッド重量比率 $75/25$ で混合して、フォードリニア型抄紙機を用いて 1000 mm 幅で坪量 $20 \text{ g}/\text{m}^2$ に抄き、湿紙とした。

【0063】この湿紙を搾水し、充分に乾燥した後、これをカレンダーロールで 300°C 、 $100 \text{ kg}/\text{cm}$ で熱圧加工し、更にこれを 280°C 、 $200 \text{ kg}/\text{cm}$ で熱圧加工した。得られたシートは透気度が $35 \text{ sec}/100 \text{ ml}$ （ガーレー法）、厚みは 0.035 mm であった。

【0064】このシートは密閉形二次電池の電池セパレーターとして良好に使用できた。

【0065】

【実施例5】実施例1と同じポリマー-フェニレンイソフタルアミドのフィブリッドを準備した。

【0066】一方、同じポリマーを用い特公昭48-17551号公報に記載の方法に準じて 2.18 de の偏平繊維を製造した。この偏平繊維の断面における長径と短径との比（ D_1/D_2 ）で表される断面偏平度は 5.1 であり、対応する円形断面繊維との周長の比（ α ）で表される周長比は 1.50 であった。この繊維の強度は $5.1 \text{ g}/\text{de}$ 、破断伸度は 18% であった。この繊維を長さ 6 mm に切断して使用した。

【0067】上記のm-アラミドフィブリッドとm-アラミド偏平繊維とを重量比 $30/70$ で混合し、水中に固形分濃度 0.1 （重量）%で分散させたスラリーから、大型のタッピー型抄紙機を用いて $200 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ の大きさの坪量 $20 \text{ g}/\text{m}^2$ に抄き、湿紙とした。この湿紙を搾水し、十分に乾燥した。次いで、これをカレンダーロールで温度 300°C 、線圧 $50 \text{ kg}/\text{cm}$ で熱圧加工し、さらに温度 260°C 、線圧 $100 \text{ kg}/\text{cm}$ で熱圧加工した。

【0068】得られた紙状物の厚みは 0.026 mm 、透気度（ガーレー法による）は $5 \text{ sec}/100 \text{ ml}$ であり、また、強度は $3.0 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ 、伸度は 1.6% であった。

【0069】また、短繊維として 2.2 de の円形断面のポリマー-フェニレンイソフタルアミド繊維（断面偏平面 $D_1/D_2 = 1$ 、周長比 $\alpha = 1$ ）を用いるほかは、まったく同様にして紙状物を製造した。

【0070】得られた紙状物の厚さ 0.040 mm であり、伸度は実施例1のものとはほとんど変わらなかったが、強度は $2.5 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ であった。

【0071】この結果から、偏平繊維を用いる場合は、電池用セパレーターの肉薄化が容易となり、かつ強度が改善されることがわかる。

【0072】これらの紙状物は、いずれも密閉型二次電池のセパレーターとして有用なものであった。

【0073】

【実施例6】実施例5と同じフィブリッドと偏平繊維とを用い、フィブリッド／偏平繊維の重量比を20／80で混合して、実施例1と同様に大型のタッピー型抄紙機を用いて200mm×250mmの大きさの坪量25g／m²に抄き、湿紙とした。この湿紙を搾水し、十分に乾燥した後、これをカレンダーロールで温度300℃、線圧50kg／cmで熱圧加工し、さらに温度260℃、線圧100kg／cmで熱圧加工した。

【0074】得られた紙状物の厚みは0.030mm、透気度（ガーレー法による）は70秒／100mlであり、また、強度は2.0kgf／mm²、伸度は1.3%であった。

【0075】この紙状物は、密閉型二次電池のセパレーターとして良好に使用できた。

【0076】

【比較例2】実施例5と同じフィブリッドと偏平繊維とを用い、フィブリッド／偏平繊維の重量比率を45／55に変更し、実施例1と同様に大型のタッピー型抄紙機を用いて200mm×250mmの大きさの坪量25g／m²に抄き、湿紙とした。この湿紙を搾水し、十分に乾燥した。この紙状物は、厚みは0.068mm、透気度（ガーレー法による）は540秒／100mlであった。このものは透気度が低く二次電池のセパレーターとして不適当であった。

【0077】

【比較例3】比較例2により製造した紙状物を、カレンダーロールで温度300℃、線圧50kg／cmで熱圧加工し、更に温度260℃、線圧100kg／cmで熱圧加工した。得られた紙状物の厚みは0.026mmとなったが、透気度（ガーレー法による）は約7000秒／100mlとなり、電池用セパレーターとして不適当なものであった。

【0078】

【実施例7】界面重合法により製造した固有粘度（I.V.）が1.30のポリマーフェニレンイソフタルア

ミドを特公昭52-15162号公報に記載の沈殿装置（直径150mm）を用いてフィブリッドを製造した。その濾水度はカナディアン濾水度で97mlであった。得られたフィブリッドは特開昭63-35877号公報に記載の方法に準じて処理した。

【0079】一方、同じポリマーを特公昭48-17551号公報に記載の方法に準じて2.18deの偏平繊維を製造した。この偏平繊維の断面における長径と短径との比（D₁／D₂）で表される断面偏平度は5.1であり、対応する円形断面繊維との周長の比（α）で表される周長比は1.50であった。この繊維の強度は5.1g／de、破断伸度は18%であった。この繊維を長さ6mmに切断して使用した。

【0080】該偏平繊維を水中に分散させて濃度0.1（重量）%のスラリーとし、一方、フィブリッドはディスクリファイナーで叩解して濾水度92ml（カナディアン濾水度）とした。そして、両者をフィブリッド／偏平繊維を重量比25／75で混合してフォードリニア抄紙機を用いて1000mm幅で、坪量20g／m²に抄き、湿紙とした。この湿紙を搾水し、十分に乾燥した。次いで、これをカレンダーロールで温度300℃、線圧100kg／cmで熱圧加工し、さらに温度280℃、線圧200kg／cmで熱圧加工した。

【0081】得られた紙状物の厚みは0.026mm、透気度（ガーレー法による）は35秒／100mlであり、また強度は3.5kgf／mm²、伸度は3.6%であった。

【0082】この紙状物は、密閉型二次電池のセパレーターとして良好に使用できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用可能な偏平繊維の断面形状の一例を示す断面図。

【符号の説明】

D₁ 繊維断面の長径

D₂ 繊維断面の最小の短径

【図1】

